



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-202024

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 03 C 3/32  
C 01 B 25/30  
C 03 C 4/14  
// H 01 M 6/18

識別記号 Z

庁内整理番号  
6971-4G  
7508-4G  
6971-4G  
8222-4K

④ 公開 平成4年(1992)7月22日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 リチウムイオン伝導性固体電解質

⑮ 特 願 平2-335901

⑯ 出 願 平2(1990)11月29日

⑰ 発 明 者	長 谷 川 正 樹	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	山 村 康 治	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	近 藤 繁 雄	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発 明 者	高 田 和 典	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑰ 代 理 人	弁理士 池内 寛 幸	外 1 名	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

リチウムイオン伝導性固体電解質

## 2. 特許請求の範囲

(1) 一般式  $Li_2S-X$  で表されるリチウムイオン伝導性硫化物ガラスに、高温リチウムイオン伝導性化合物を存在させたリチウムイオン伝導性固体電解質(ただし、Xは  $SiS_2$ ,  $GeS_2$ ,  $P_2S_5$ ,  $B_2S_3$  のうち少なくとも一種の硫化物を表わす)。

(2) 高温リチウムイオン伝導性化合物が、リン酸リチウム( $Li_3PO_4$ )である請求項1記載のリチウムイオン伝導性固体電解質。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、全固体電池、コンデンサ、固体エレクトロクロミック表示素子等の固体電気化学素子の電解質として利用されるリチウムイオン伝導性固体電解質に関するものである。

[従来技術]

近年、リチウムイオン伝導性固体電解質を用いたリチウム電池の全固体化に関する研究が盛んに行われている。

このようなリチウムイオン伝導性固体電解質の一つとして、 $Li_2S-X$  (Xは  $SiS_2$ ,  $GeS_2$ ,  $P_2S_5$ ,  $B_2S_3$  のうち少なくとも一種の硫化物)系硫化物ガラスが存在する。

$Li_2S-X$ 系硫化物ガラスは、Xが  $SiS_2$  の  $Li_2S-SiS_2$  系において最も高い導電率の値を有し、その値は、 $5 \times 10^{-4} S/cm$  程度である。

また、 $Li_2S-X$ 系硫化物ガラスにヨウ化リチウムを添加した  $LiI-Li_2S-X$ 系ガラスでは、 $10^{-3} S/cm$  程度と比較的高いイオン導電率を持つことが知られている。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、前記  $Li_2S-X$ 系硫化物ガラスの導電率は、電気化学素子の電解質として実用化するには十分ではないという課題を有する。

また、 $LiI-Li_2S-X$ 系では、 $10^{-3} S$

／cm程度と比較的高いイオン導電率を有しているが、分解電圧が3.0V以下と低いという課題を有する。

本発明は、前記従来技術の課題を解決するため、導電率および分解電圧を改善したリチウムイオン伝導性固体電解質を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

前記目的を達成するため、本発明のリチウムイオン伝導性固体電解質は、一般式 $Li_2S-X$ （Xは $SiS_2$ 、 $GeS_2$ 、 $P_2S_5$ 、 $B_2S_3$ のうち少なくとも一種の硫化物）で表されるリチウムイオン伝導性硫化物ガラスに、高温リチウムイオン伝導性化合物を存在させたという構成からなる。

前記構成においては、高温リチウムイオン伝導性化合物として、リン酸リチウム（ $Li_3PO_4$ ）であることが好ましい。

〔作用〕

前記本発明の構成によれば、一般式 $Li_2S-X$ で表されるリチウムイオン伝導性硫化物ガラス

に、高温リチウムイオン伝導性化合物を存在させたので、 $Li_2S-X$ 系ガラス母材よりもイオン伝導率の高いリチウムイオン伝導性固体電解質を得ることができる。

また、前記高温リチウムイオン伝導性化合物として、リン酸リチウム（ $Li_3PO_4$ ）であるという本発明の好ましい構成によれば、室温においても高いイオン伝導性をもたせることができる。

$Li_3PO_4$ は、高温領域においてはイオン伝導性の高い結晶構造を示すが、室温付近の低温領域では相転移によって結晶構造が変わりイオン伝導性は低下する。しかし、 $Li_3PO_4$ を非晶質化し安定化させることにより、室温においても高いイオン伝導性をもたせることができると考えられる。これは、非晶質状態とすることによって、イオン伝導性の高い高温領域での結晶構造の原子の配列がやや乱れた構造をとったまま、室温においても安定に存在することができるようになるためであると考えられる。

特に、 $Li_2S-X$ （Xは $SiS_2$ 、 $GeS_2$ 、

— 3 —

$P_2S_5$ 、 $B_2S_3$ のうち少なくとも一種の硫化物）系ガラス母材に、 $Li_3PO_4$ を添加し、 $Li_3PO_4$ の構造を非晶質化することで、 $Li_2S-X$ 系ガラス母材よりもイオン伝導率の高いリチウムイオン伝導性固体電解質を得ることができる。

〔実施例〕

以下実施例を用いて説明する。

本実施例のリチウムイオン伝導性固体電解質は、母材として前記 $Li_2S-X$ 系硫化物ガラス、添加する高温リチウムイオン伝導性化合物として $Li_3PO_4$ を用いる。

リン酸リチウム（ $Li_3PO_4$ ）の好ましい添加量（存在量）は1～5モル％程度である。

母材となる硫化物ガラスとその原料、及び、本研究によって合成された固体電解質が大気中の酸素や水分によって容易に分解するため、取扱はすべてアルゴンで満たしたドライボックス中で行った。

$Li_3PO_4$ については、減圧下400℃で6

— 4 —

時間乾燥したのちに使用した。

なお以下の実施例における添加物の組成比は、元素分析などの手段によって決定することができる。

以下、本発明を具体的実施例により詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

実施例1

母材として $Li_2S-SiS_2$ 系硫化物ガラスを用いたリチウムイオン伝導性固体電解質について詳細に説明する。

母材に0.6 $Li_2S-0.4SiS_2$ を用い、3mol％の $Li_3PO_4$ を添加して、0.03 $Li_3PO_4-0.58Li_2S-0.39SiS_2$ を合成した。

最初に、0.6 $Li_2S-0.4SiS_2$ を以下の方法で合成した。

まず、硫化リチウム（ $Li_2S$ ）と硫化珪素（ $SiS_2$ ）をモル比で3：2に混合した材料粉末をガラス状カーボン坩堝中にいれ、これを、ア

— 5 —

— 6 —

ルゴン気流中950℃で1.5時間反応させた後、液体窒素中に投入して急冷し0.6Li<sub>2</sub>S-0.4SiS<sub>2</sub>ガラスを合成した。

次に、前記によって得られた0.6Li<sub>2</sub>S-0.4SiS<sub>2</sub>ガラスを粉碎し、リン酸リチウム(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)をモル比で97:3に混合した材料粉末をガラス状カーボン坩堝中にいれ、アルゴン気流中950℃で1.5時間反応させた後に、液体窒素中に投入して急冷し、0.03Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.58Li<sub>2</sub>S-0.39SiS<sub>2</sub>リチウムイオン伝導性固体電解質を合成した。

以上のようにして合成した固体電解質のイオン伝導度を調べるため、交流インピーダンス法による測定を行った。

また、比較のためリン酸リチウムを添加していない0.6Li<sub>2</sub>S-0.4SiS<sub>2</sub>についても同様に交流インピーダンス法による測定を行った。

測定の結果、0.03Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.58Li<sub>2</sub>S-0.39SiS<sub>2</sub>の室温でのイオン伝導度の値は7.0×10<sup>-4</sup>S/cmであった。

- 7 -

3mol%のLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を添加して、0.03Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.58Li<sub>2</sub>S-0.39GeS<sub>2</sub>を合成した。

最初に、0.6Li<sub>2</sub>S-0.4GeS<sub>2</sub>を以下の方法で合成した。

まず、硫化リチウム(Li<sub>2</sub>S)と硫化ゲルマニウム(GeS<sub>2</sub>)をモル比で3:2に混合した材料粉末をガラス状カーボン坩堝中にいれ、これを、アルゴン気流中950℃で1.5時間反応させた後、液体窒素中に投入して急冷し0.6Li<sub>2</sub>S-0.4GeS<sub>2</sub>ガラスを合成した。

次に、前記によって得られた0.6Li<sub>2</sub>S-0.4GeS<sub>2</sub>ガラスを粉碎し、リン酸リチウム(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)をモル比で97:3に混合した材料粉末をガラス状カーボン坩堝中にいれ、アルゴン気流中950℃で1.5時間反応させた後に、液体窒素中に投入して急冷し、0.03Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.58Li<sub>2</sub>S-0.39GeS<sub>2</sub>リチウムイオン伝導性固体電解質を合成した。

以上のようにして合成した固体電解質のイオン

これに対し、リン酸リチウムを添加していない0.6Li<sub>2</sub>S-0.4SiS<sub>2</sub>のイオン伝導度は5.3×10<sup>-4</sup>S/cmであった。

次に、分解電圧について調べたところ0.03Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.58Li<sub>2</sub>S-0.39SiS<sub>2</sub>の分解電圧は約4.0Vであった。

比較のため0.30LiI-0.35Li<sub>2</sub>S-0.35SiS<sub>2</sub>について分解電圧を調べたが、約2.9Vであった。

以上のように、リチウムイオン伝導性硫化物ガラス0.6Li<sub>2</sub>S-0.4SiS<sub>2</sub>に、高温リチウムイオン伝導性化合物であるリン酸リチウム(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)を添加することによって、分解電圧が大きく、かつ、イオン伝導度の大きな固体電解質を合成することができる。

#### 実施例2

母材としてLi<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>系硫化物ガラスを用いたリチウムイオン伝導性固体電解質について詳細に説明する。

母材に0.6Li<sub>2</sub>S-0.4GeS<sub>2</sub>を用い、

- 8 -

伝導度を調べるため、交流インピーダンス法による測定を行った。

また、比較のためリン酸リチウムを添加していない0.6Li<sub>2</sub>S-0.4GeS<sub>2</sub>についても同様に交流インピーダンス法による測定を行った。

測定の結果、0.03Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.58Li<sub>2</sub>S-0.39GeS<sub>2</sub>の室温でのイオン伝導度の値は3.0×10<sup>-4</sup>S/cmであった。

これに対し、リン酸リチウムを添加していない0.6Li<sub>2</sub>S-0.4GeS<sub>2</sub>のイオン伝導度は2.0×10<sup>-4</sup>S/cmであった。

次に、分解電圧について調べたところ0.03Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.58Li<sub>2</sub>S-0.39GeS<sub>2</sub>の分解電圧は約4.0Vであった。

比較のため0.30LiI-0.35Li<sub>2</sub>S-0.35SiS<sub>2</sub>について分解電圧を調べたところ約2.9Vであった。

以上のように、リチウムイオン伝導性硫化物ガラス0.6Li<sub>2</sub>S-0.4GeS<sub>2</sub>に、高温リチウムイオン伝導性化合物であるリン酸リチウム

- 9 -

- 10 -

( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) を添加することによって、分解電圧が大きく、かつ、イオン伝導度の大きな固体電解質を合成することができる。

#### 実施例 3

母材として  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  系硫化物ガラスを用いたリチウムイオン伝導性固体電解質について詳細に説明する。

母材に  $0.67\text{Li}_2\text{S}-0.33\text{P}_2\text{S}_5$  を用い、 $3\text{mol}\%$  の  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  を添加して、 $0.03\text{Li}_3\text{PO}_4-0.65\text{Li}_2\text{S}-0.32\text{P}_2\text{S}_5$  を合成した。

最初に、 $0.67\text{Li}_2\text{S}-0.33\text{P}_2\text{S}_5$  を以下の方法で合成した。

まず、硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) と硫化リン ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ) をモル比で  $2:1$  に混合した材料粉末を石英ガラス管中にいれ真空封入し、これを、 $500^\circ\text{C}$  で  $12$  時間、さらに  $800^\circ\text{C}$  で  $3$  時間反応させた後、液体窒素中に投入して急冷し、 $0.67\text{Li}_2\text{S}-0.33\text{P}_2\text{S}_5$  ガラスを合成した。

合成した  $0.67\text{Li}_2\text{S}-0.33\text{P}_2\text{S}_5$

— 11 —

次に、分解電圧について調べたところ  $0.03\text{Li}_3\text{PO}_4-0.65\text{Li}_2\text{S}-0.32\text{P}_2\text{S}_5$  の分解電圧は約  $4.0\text{V}$  であった。

比較のため  $0.45\text{LiI}-0.37\text{Li}_2\text{S}-0.18\text{P}_2\text{O}_5$  について分解電圧を調べたところ約  $2.9\text{V}$  であった。

以上のように、リチウムイオン伝導性硫化物ガラス  $0.67\text{Li}_2\text{S}-0.33\text{P}_2\text{S}_5$  に、高温リチウムイオン伝導性化合物であるリン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) を添加することによって、分解電圧が大きく、かつ、イオン伝導度の大きな固体電解質を合成することができる。

#### 実施例 4

母材として  $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$  系硫化物ガラスを用いたリチウムイオン伝導性固体電解質について詳細に説明する。

母材に  $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5\text{B}_2\text{S}_3$  をもちい、 $4\text{mol}\%$  の  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  を添加して、 $0.04\text{Li}_3\text{PO}_4-0.48\text{Li}_2\text{S}-0.48\text{B}_2\text{S}_3$  を合成した。

— 13 —

ガラスは粉碎し、リン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) をモル比で  $97:3$  に混合して、これを石英ガラス管中にいれて真空封入し、 $900^\circ\text{C}$  で  $1$  時間反応させた後、液体窒素中に投入して急冷し、 $0.03\text{Li}_3\text{PO}_4-0.65\text{Li}_2\text{S}-0.32\text{P}_2\text{S}_5$  リチウムイオン伝導性固体電解質を合成した。

以上のようにして合成した固体電解質のイオン伝導度を調べるため、交流インピーダンス法による測定を行った。

また、比較のためリン酸リチウムを添加していない  $0.67\text{Li}_2\text{S}-0.33\text{P}_2\text{S}_5$  についても同様に交流インピーダンス法による測定を行った。

測定の結果、 $0.03\text{Li}_3\text{PO}_4-0.65\text{Li}_2\text{S}-0.32\text{P}_2\text{S}_5$  の室温でのイオン伝導度の値は  $4.2 \times 10^{-4}\text{S/cm}$  であった。

これに対し、リン酸リチウムを添加していない  $0.67\text{Li}_2\text{S}-0.33\text{P}_2\text{S}_5$  のイオン伝導度は  $3.0 \times 10^{-4}\text{S/cm}$  であった。

— 12 —

最初に、 $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5\text{B}_2\text{S}_3$  を以下の方法で合成した。

まず、硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) と硫化ホウ素 ( $\text{B}_2\text{S}_3$ ) をモル比で  $1:1$  に混合した材料粉末を石英ガラス管中にいれ真空封入し、これを、 $500^\circ\text{C}$  で  $12$  時間、さらに  $800^\circ\text{C}$  で  $3$  時間反応させた後、液体窒素中に投入して急冷し、 $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5\text{B}_2\text{S}_3$  ガラスを合成した。

次に、合成した  $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5\text{B}_2\text{S}_3$  ガラスを粉碎し、リン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) をモル比で  $96:4$  に混合し、これを石英ガラス管中にいれ真空封入し、 $800^\circ\text{C}$  で  $3$  時間反応させた後、液体窒素中に投入して急冷し、 $0.04\text{Li}_3\text{PO}_4-0.48\text{Li}_2\text{S}-0.48\text{B}_2\text{S}_3$  リチウムイオン伝導性固体電解質を合成した。

以上のようにして合成した固体電解質のイオン伝導度を調べるため、交流インピーダンス法による測定を行った。

また、比較のためリン酸リチウムを添加してい

— 14 —

ない  $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5\text{B}_2\text{S}_3$  についても同様に交流インピーダンス法による測定を行った。

測定の結果、 $0.04\text{Li}_3\text{PO}_4-0.48\text{Li}_2\text{S}-0.48\text{B}_2\text{S}_3$  の室温でのイオン伝導度の値は  $3.0 \times 10^{-4} \text{S/cm}$  であった。

これに対し、リン酸リチウムを添加していない  $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5\text{B}_2\text{S}_3$  のイオン伝導度は  $2.0 \times 10^{-4} \text{S/cm}$  であった。

次に、分解電圧について調べたところ  $0.04\text{Li}_3\text{PO}_4-0.48\text{Li}_2\text{S}-0.48\text{B}_2\text{S}_3$  の分解電圧は、約  $4.0 \text{V}$  であった。

比較のため  $0.4\text{LiI}-0.3\text{Li}_2\text{S}-0.3\text{B}_2\text{S}_3$  について分解電圧を調べたところ、約  $2.9 \text{V}$  であった。

以上のように、リチウムイオン伝導性硫化物ガラス  $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5\text{B}_2\text{S}_3$  に、高温リチウムイオン伝導性化合物であるリン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) を添加することによって、分解電圧が大きく、かつ、イオン伝導度の大きな固体電解質を合成することができる。

#### [発明の効果]

以上説明した通り、本発明のリチウムイオン伝導性固体電解質は、前記  $\text{Li}_2\text{S}-\text{X}$  系リチウムイオン伝導性硫化物ガラスに高温リチウムイオン伝導性化合物であるリン酸リチウムを添加することによって得られるものであり、母材の  $\text{Li}_2\text{S}-\text{X}$  系リチウムイオン伝導性硫化物ガラスに比べ、より高いリチウムイオン伝導性を持つものである。

このリチウムイオン伝導性固体電解質を、電池、コンデンサ、エレクトロクロミック表示素子等の電気化学素子の電解質として用いることによって、より性能の高い電気化学素子を製造することができる。

代理人の氏名 弁理士 池内寛幸 はか 1 名

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成10年(1998)7月28日

【公開番号】特開平4-202024

【公開日】平成4年(1992)7月22日

【年通号数】公開特許公報4-2021

【出願番号】特願平2-335901

【国際特許分類第6版】

C03C 3/32

C01B 25/30

C03C 4/14

// H01M 6/18

【F1】

C03C 3/32

C01B 25/30 2

C03C 4/14

H01M 6/18

# 手続補正書

平成8年11月7日

特許庁長官 殿

1 事件の表示

平成2年特許願第335901号

2 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号梅田プラザビル401号室

名称 (582) 松下電器産業株式会社

代表者 山下 洋一

3 代理人

住所 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号梅田プラザビル401号室

氏名 (9555) 弁護士 池内 寛孝

(電話番号 06-361-9334)

4 補正命令の日付 自発

5 補正による増加する請求項の数 0

6 補正の対象

明細書の全文

7 補正の内容

明細書の通り



## 全文補正明細書

1. 発明の名称

リチウムイオン伝導性固体電解質

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式  $Li_2S-X$  ( $X$ は  $SiS_2$ 、 $GeS_2$ 、 $P_2S_5$ 、 $B_2S_3$  から選ばれた少なくとも一種の硫化物を表す) で表されるリチウムイオン伝導性硫化物ガラス中に、リン酸リチウムを存在させたリチウムイオン伝導性固体電解質。

(2) リン酸リチウムがオルトリン酸リチウム ( $Li_3PO_4$ ) である請求項1に記載のリチウムイオン伝導性固体電解質。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、全固体電池、コンデンサ、固体エレクトロクロミック表示素子等の固体電気化学素子の電解質として利用されるリチウムイオン伝導性固体電解質に関するものである。

【従来の技術】

近年、リチウムイオン伝導性固体電解質を用いたリチウム電池の全固体化に関する研究が盛んに行われている。

このようなリチウムイオン伝導性固体電解質の一つとして、 $Li_2S-X$  ( $X$ は  $SiS_2$ 、 $GeS_2$ 、 $P_2S_5$ 、 $B_2S_3$  のうち少なくとも一種の硫化物) 系硫化物ガラスがあげられる。

$Li_2S-X$  系硫化物ガラスは、 $X$ が  $SiS_2$  の  $Li_2S-Bi_2S_3$  系において最も高い導電率の値を有し、その値は、 $5 \times 10^{-4} S/cm$  程度である。

また、 $Li_2S-X$  系硫化物ガラスにヨウ化リチウムを添加した  $Li-Li_2S-X$  系ガラスでは、 $10^{-3} S/cm$  程度と比較的高いイオン導電率を持つことが知られている。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記  $Li_2S-X$  系硫化物ガラスの導電率は、電気化学素子として応用するには十分ではないという課題を有する。

また、 $Li-Li_2S-X$  系では、 $10^{-3} S/cm$  程度と比較的高いイオン

8.11.11

(2)

3

導電率を有しているが、分解電圧が3.0V以下と低いという課題を有する。

本発明は、前記従来技術の課題を解決するため、導電率および分解電圧を改善したリチウムイオン伝導性固体電解質を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明のリチウムイオン伝導性固体電解質は、一般式  $Li_2S-X$  ( $X$ は  $SiS_2$ 、 $GeS_2$ 、 $P_2S_5$ 、 $B_2S_3$  から選ばれる少なくとも一種の硫化物を表す) で表されるリチウムイオン伝導性硫化物ガラス中に、リン酸リチウムを存在させたという構成からなる。

前記構成においては、リン酸リチウムがオルトリン酸リチウム ( $Li_3PO_4$ ) であることが好ましい。

【作用】

前記本発明の構成によれば、リン酸リチウムは、高温領域においてはイオン伝導度の高い結晶構造をとるが室温付近の低温領域では相転移によって結晶構造が変わりイオン伝導度は低下する。しかし、リン酸リチウムを溶解したガラス中で非晶質化し安定化させることにより、室温においても高いイオン伝導性をもたせると考えられる。これは、非晶質状態とすることによって、イオン伝導性の高い高温領域での結晶構造の原子の配列がやや乱れた構造をとったまま、室温においても安定に存在することができるようになるためであると考えられる。

高温において同様の高いリチウムイオン伝導性を示す物質としては、リン酸リチウムの他に硫酸リチウムなどがあげられる。従って、 $Li_2S-X$ 系ガラスに例えば硫酸リチウムを添加することでも同様の効果が期待できる。しかしながら、リン酸リチウムを添加した場合には硫酸リチウムを用いた場合とは異なり、リン酸リチウム中のリン酸イオンがガラス骨格形成能を有するため、母材である  $Li_2S-X$ 系ガラスより非晶質化しやすくなる。本発明における固体電解質は非晶質状態の高いイオン伝導性を示すことから、硫酸リチウムを添加した場合と比較してリン酸リチウムを添加した方がより効果的に高いイオン伝導性を示す固体電解質を得ることができる。

さらに、リン酸リチウムには  $Li_3PO_4$  で表されるオルトリン酸リチウム以外にも  $Li_4P_2O_7$  で表される二リン酸リチウム、 $Li_5P_3O_{10}$  で表される三リン

4

酸リチウムをはじめとする四リン酸リチウムや  $Li_3P_3O_9$  で表されるシクロ三リン酸リチウム、 $Li_4P_4O_{12}$  で表されるシクロ四リン酸リチウムをはじめとする四リン酸リチウムなどの種類があるが、これらのなかでも可動イオンであるリチウムイオンの濃度を最も高くすることのできる、オルトリン酸リチウムが好ましく用いられる。

【実施例】

以下実施例を用いて説明する。

本実施例のリチウムイオン伝導性固体電解質は、母材としての前記  $Li_2S-X$ 系硫化物ガラスにリン酸リチウムを添加したものである。

リン酸リチウム ( $Li_3PO_4$ ) の好ましい添加量 (存在量) は1〜5モル%程度である。

母材となる硫化物ガラスとその原料、及び、本研究によって合成された固体電解質が大気中の酸素や水分によって容易に分解するため、取扱はすべてアルゴンで満たしたドライボックス中で行った。

$Li_3PO_4$  については、封圧下400℃で6時間乾燥したのちに使用した。なお以下の実施例における添加物の組成比は、元素分析などの手段によって決定することができる。

以下、本発明を具体例により詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

実施例1

母材として  $Li_2S-SiS_2$ 系硫化物ガラスを用いたリチウムイオン伝導性固体電解質について詳細に説明する。

母材に0.6  $Li_2S$ -0.4  $SiS_2$ を用い、3mol%の  $Li_3PO_4$  を添加して、0.03  $Li_3PO_4$ -0.58  $Li_2S$ -0.39  $SiS_2$ を合成した。

最初に、0.6  $Li_2S$ -0.4  $SiS_2$ を以下の方法で合成した。

まず、硫化リチウム ( $Li_2S$ ) と酸化珪素 ( $SiS_2$ ) をモル比で3:2に混合した材料粉末をガラス状カーボン坩堝中にいれ、これを、アルゴン気流中950℃で1.5時間反応させた後、液体窒素中に投入して急冷し0.6  $Li_2S$ -0.4  $SiS_2$ ガラスを合成した。

$Li_2S$ -0.4  $GeS_2$ ガラスを合成した。

次に、前記によって得られた0.6  $Li_2S$ -0.4  $GeS_2$ ガラスを粉砕し、リン酸リチウム ( $Li_3PO_4$ ) をモル比で97:3に混合した材料粉末をガラス状カーボン坩堝中にいれ、アルゴン気流中950℃で1.5時間反応させた後に、液体窒素中に投入して急冷し、0.03  $Li_3PO_4$ -0.58  $Li_2S$ -0.39  $GeS_2$ リチウムイオン伝導性固体電解質を合成した。

以上のようにして合成した固体電解質のイオン伝導度を調べるため、交流インピーダンス法による測定を行った。

また、比較のためリン酸リチウムを添加していない0.6  $Li_2S$ -0.4  $GeS_2$ についても同様に交流インピーダンス法による測定を行った。

測定の結果、0.03  $Li_3PO_4$ -0.58  $Li_2S$ -0.39  $GeS_2$ の室温でのイオン伝導度の値は  $3.0 \times 10^{-4} S/cm$  であった。

これに対し、リン酸リチウムを添加していない0.6  $Li_2S$ -0.4  $GeS_2$ のイオン伝導度は  $2.0 \times 10^{-4} S/cm$  であった。

次に、分解電圧について調べたところ、0.03  $Li_3PO_4$ -0.58  $Li_2S$ -0.39  $GeS_2$ は、約4.0Vの電圧まで分解は起こらなかった。

比較のため0.30  $Li_2S$ -0.35  $Li_2S$ -0.35  $SiS_2$ について分解電圧を調べたところ約2.9Vであった。

以上のように、リチウムイオン伝導性硫化物ガラス0.6  $Li_2S$ -0.4  $GeS_2$ に、リン酸リチウム ( $Li_3PO_4$ ) を添加することによって、分解電圧が高く、かつ、イオン伝導度の高い固体電解質を合成することができる。

【実施例2】

母材として  $Li_2S-GeS_2$ 系硫化物ガラスを用いたリチウムイオン伝導性固体電解質について詳細に説明する。

母材に0.6  $Li_2S$ -0.4  $GeS_2$ を用い、3mol%の  $Li_3PO_4$  を添加して、0.03  $Li_3PO_4$ -0.58  $Li_2S$ -0.39  $GeS_2$ を合成した。

最初に、0.6  $Li_2S$ -0.4  $GeS_2$ を以下の方法で合成した。

まず、硫化リチウム ( $Li_2S$ ) と酸化ゲルマニウム ( $GeS_2$ ) をモル比で3:2に混合した材料粉末をガラス状カーボン坩堝中にいれ、これを、アルゴン気流中950℃で1.5時間反応させた後、液体窒素中に投入して急冷し0.6  $Li_2S$ -0.4  $GeS_2$ ガラスを合成した。

母材に0.67  $Li_2S$ -0.33  $P_2S_5$ を用い、3mol%の  $Li_3PO_4$  を添加して0.03  $Li_3PO_4$ -0.65  $Li_2S$ -0.32  $P_2S_5$ を合成した。

最初に、0.67  $Li_2S$ -0.33  $P_2S_5$ を以下の方法で合成した。まず、硫化リチウム ( $Li_2S$ ) と酸化リン ( $P_2S_5$ ) をモル比で2:1に混合した材料粉末を石英ガラス管中にいれ真空封入し、これを、500℃で12時間、さら

(3)

5

に800℃で3時間反応させた後、液体窒素中に投入して急冷し0.67Li<sub>2</sub>S-0.33P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>ガラスを合成した。

合成した0.67Li<sub>2</sub>S-0.33P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>ガラスを粉砕し、リン酸リチウム(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)をモル比で97:3に混合して、これを石英ガラス管中にいれ真空封入し、900℃で1時間反応させた後、液体窒素中に投入して急冷し、0.03Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.65Li<sub>2</sub>S-0.32P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>リチウムイオン伝導性固体電解質を合成した。

以上のようにして合成した固体電解質のイオン伝導度を調べるため、交流インピーダンス法による測定を行った。

また、比較のためリン酸リチウムを添加していない0.67Li<sub>2</sub>S-0.33P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>についても同様に交流インピーダンス法による測定を行った。

測定の結果、0.03Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.65Li<sub>2</sub>S-0.32P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の室温でのイオン伝導度の値は $4.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

これに対し、リン酸リチウムを添加していない0.67Li<sub>2</sub>S-0.33P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>のイオン伝導度は $3.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

次に、分解電圧について調べたところ、0.03Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.65Li<sub>2</sub>S-0.32P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>は、約4.0Vの電圧まで分解は起こらなかった。

比較のため0.45Li<sub>2</sub>S-0.37Li<sub>2</sub>S-0.18P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>について分解電圧を調べたところ約2.9Vであった。

以上のように、リチウムイオン伝導性硫化物ガラス0.67Li<sub>2</sub>S-0.33P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>に、リン酸リチウム(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)を添加することによって、分解電圧が高く、かつ、イオン伝導度の高い固体電解質を合成することができる。

(実施例4)

母材としてLi<sub>2</sub>S-B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>系硫化物ガラスを用いたリチウムイオン伝導性固体電解質について詳細に説明する。

母材に0.5Li<sub>2</sub>S-0.5B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>をもちい、4mol%のLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を添加して、0.04Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.48Li<sub>2</sub>S-0.48B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>を合成した。

最初に、0.5Li<sub>2</sub>S-0.5B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>を以下の方法で合成した。

まず、硫化リチウム(Li<sub>2</sub>S)と酸化ホウ素(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)をモル比で1:1に

6

混合した材料粉末を石英ガラス管にいれ真空封入し、これを、600℃で12時間、さらに800℃で3時間反応させた後、液体窒素中に投入して急冷し0.5Li<sub>2</sub>S-0.5B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>ガラスを合成した。

次に、合成した0.5Li<sub>2</sub>S-0.5B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>ガラスを粉砕し、リン酸リチウム(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)をモル比で95:4に混合し、これを石英ガラス管中にいれ真空封入し、800℃で3時間反応させた後、液体窒素中に投入して急冷し、0.04Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.48Li<sub>2</sub>S-0.48B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>リチウムイオン伝導性固体電解質を合成した。

以上のようにして合成した固体電解質のイオン伝導度を調べるため、交流インピーダンス法による測定を行った。

また、比較のためリン酸リチウムを添加していない0.5Li<sub>2</sub>S-0.5B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>についても同様に交流インピーダンス法による測定を行った。

測定の結果、0.04Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.48Li<sub>2</sub>S-0.48B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の室温でのイオン伝導度の値は $3.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

これに対し、リン酸リチウムを添加していない0.5Li<sub>2</sub>S-0.5B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>のイオン伝導度は $2.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

次に、分解電圧について調べたところ、0.04Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.48Li<sub>2</sub>S-0.48B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>は、約4.0Vの電圧まで分解は起こらなかった。

比較のため0.4Li<sub>2</sub>S-0.3Li<sub>2</sub>S-0.3B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>について分解電圧を調べたところ、約2.9Vであった。

以上のように、リチウムイオン伝導性硫化物ガラス0.5Li<sub>2</sub>S-0.5B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>に、リン酸リチウム(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)を添加することによって、分解電圧が高く、かつ、イオン伝導度の高い固体電解質を合成することができる。

(実施例5)

母材としてLi<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>系硫化物ガラスを用いたリチウムイオン伝導性固体電解質について詳細に説明する。

母材に0.6Li<sub>2</sub>S-0.4SiS<sub>2</sub>を用い、3mol%のLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を添加して0.03Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.58Li<sub>2</sub>S-0.39SiS<sub>2</sub>を合成した。実施例1と同様の方法で合成した0.6Li<sub>2</sub>S-0.4SiS<sub>2</sub>ガラスを粉砕し、リ

ン酸リチウム(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)をモル比で97:3となるように混合した材料粉末をガラス状カーボン坩堝に入れ、アルゴン気流中950℃で1.5時間反応させた後、アルゴン雰囲気中室温で放冷し0.03Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.58Li<sub>2</sub>S-0.39SiS<sub>2</sub>固体電解質を得た。

また、比較のため0.6Li<sub>2</sub>S-0.4SiS<sub>2</sub>にリン酸リチウム(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)を添加した場合についても合成を行った。実施例1と同様の方法で合成した0.6Li<sub>2</sub>S-0.4SiS<sub>2</sub>ガラスを粉砕し、リン酸リチウム(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)をモル比で97:3となるように混合した材料粉末をガラス状カーボン坩堝に入れ、アルゴン気流中950℃で1.5時間反応させた後、アルゴン雰囲気中室温で放冷、および液体窒素中に投入して急冷し、冷却速度の異なる2種類の0.03Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.58Li<sub>2</sub>S-0.39SiS<sub>2</sub>固体電解質を得た。

以上のようにして作成した固体電解質および実施例1で作成した固体電解質についてイオン伝導度を調べるため交流インピーダンス法による測定を行った。

リン酸リチウムを添加した0.03Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.58Li<sub>2</sub>S-0.39SiS<sub>2</sub>固体電解質の室温でのイオン伝導度は、実施例1で液体窒素中で急冷して合成した固体電解質では $7.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、また、本実施例で放冷により合成した固体電解質においても $6.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

しかしながら、リン酸リチウムを添加した0.03Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.58Li<sub>2</sub>S-0.39SiS<sub>2</sub>固体電解質のイオン伝導度は液体窒素中で急冷した場合は $6.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であったが、放冷により合成した場合には $2.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

これは、リン酸リチウムを添加した場合にはガラス化しやすくなり、放冷などの冷却速度の違いでも十分にガラス化して優れた特性の固体電解質を得ることができるが、リン酸リチウム添加ではリン酸リチウム添加と比較してガラス化し難く室温での放冷では完全にガラス化していないためである。

以上のようにLi<sub>2</sub>S-X(XはSiS<sub>2</sub>、GeS<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)系固体電解質にリン酸リチウム(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)を添加したLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>S-X(XはSiS<sub>2</sub>、GeS<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)系固体電解質を用いることで電気化学的に優れた特性が得られるだけでなく、ガラス化が容易になるため合成方法につい

ても簡略化が可能である。このため、工業的にもコストダウンや品質管理が容易であり、優れた特性を有する固体電解質材料を低価格で安定して得ることができる。

〔発明の効果〕

以上説明した通り、本発明のリチウムイオン伝導性固体電解質は、前記Li<sub>2</sub>S-X系リチウムイオン伝導性硫化物ガラスにリン酸リチウムを添加することによって得られるものであり、母材のLi<sub>2</sub>S-X系リチウムイオン伝導性硫化物ガラスに比べ、より高いリチウムイオン伝導性を持つものである。

このリチウムイオン伝導性固体電解質を、電池、コンデンサ、エレクトロクロミック表示素子等の電気化学素子の電解質として用いることによって、より性能の高い電気化学素子を製造することができる。





## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04202024 A**(43) Date of publication of application: **22.07.92**

(51) Int. Cl

**C03C 3/32**  
**C01B 25/30**  
**C03C 4/14**  
**// H01M 6/18**

(21) Application number: **02335901**(22) Date of filing: **29.11.90**(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **HASEGAWA MASAKI**  
**YAMAMURA KOJI**  
**KONDO SHIGEO**  
**TAKADA KAZUNORI**

(54) **LITHIUM ION CONDUCTIVE SOLID ELECTROLYTE**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To improve decomposition voltage and ion conductivity by incorporating a high-temp. lithium ion conductive compd. into a lithium ion conductive sulfide glass.

**CONSTITUTION:**  $\text{Li}_2\text{S}$  is mixed with at least one sulfide (X) selected from  $\text{SeS}_2$ ,  $\text{Ge}_2\text{S}_3$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$  and  $\text{B}_2\text{S}_3$  by (1-2):1 molar ratio and made to react at 800-950°C in an

Ar flow or in vacuum. The reaction mixture is then put in liquid nitrogen for rapid cooling to obtain a lithium ion conductive sulfide glass expressed by  $\text{Li}_2\text{S-X}$  (e.g. 0.6  $\text{Li}_2\text{S}$ -0.4  $\text{SiS}_2$  glass). This glass is pulverized and mixed with a high-temp. lithium ion conductive compd. by 97:3 molar ratio and made to react in an Ar flow or in vacuum at 800-950°C and rapidly cooled in liquid nitrogen to obtain the lithium ion conductive solid electrolyte (e.g. 0.03  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ -0.58  $\text{Li}_2\text{S}$ -0.39  $\text{SiS}_2$ ).

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&amp;Japio

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**